



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

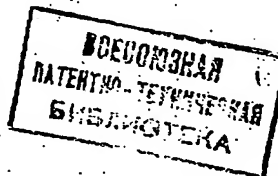
(19) **SU** (11) **1792942 A1**

(51)5 **C 08 B 1/00, D 21 B 1/36**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



1

(21) 4871842/05
(22) 10.10.90
(46) 07.02.93. Бюл. № 5
(71) Институт химии древесины АН ЛатвССР
(72) Ю.К.Якобсонс, П.П.Эриньш, А.Я.Кулькевич и А.Г.Полманис
(56) Авторское свидетельство СССР № 1432062, кл. C 08 B 15/00, 1979.
Патент США № 4645541, кл. D 21 B 1/36, опублик. 1987.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Использование: в производстве таблеток лекарственных веществ, пищевых продуктов пониженной калорийности, гелей

Изобретение относится к способам получения порошкообразных препаратов целлюлозы с пониженной по сравнению с природной целлюлозой степенью полимеризации.

Такие препараты могут быть использованы в производстве таблеток лекарственных веществ, пищевых продуктов пониженной калорийности, гелей различного назначения, косметических, керамических изделий, фильтровальных материалов, сорбентов, наполнителей для хроматографии, стабилизаторов эмульсий и др.

Известен способ получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), заключающийся в гидролитическом расщеплении целлюлозных материалов, например, обработкой концентрированными кислотами. Сырьем в этом способе служат материалы

2

различного назначения, косметических, керамических изделий, фильтровальных материалов, сорбентов, наполнителей для хроматографии, стабилизаторов эмульсий и др. Сущность изобретения: измельченный лигноцеллюлозный материал помещают в реактор и осуществляют взрывной автогидролиз материала нагреванием его водяным паром до 205-250°C за 30-45 с, выдерживанием при этой температуре 1-15 мин и "выстрелом" массы из реактора. Микрокристаллическую и порошкообразную целлюлозу выделяют экстракцией массы водой и растворителем лигнина, промывкой водой и обработкой стандартным отбеливающим раствором на базе H₂O₂. С последующим размалыванием или кислотным гидролизом. 1 табл.

с высоким содержанием целлюлозы, получение которой требует больших затрат энергии и реактивов и наносит вред окружающей среде. Использование концентрированных реагентов на стадии гидролиза создает дополнительные экологические проблемы.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения микрокристаллической (МКЦ) и порошковой целлюлозы (ПЦ) путем взрывного автогидролиза измельченного лигноцеллюлозного материала при нагревании его в реакторе водяным паром до 185-250°C за менее 60 с с последующем "выстрелом" массы из реактора, выделением из нее целлюлозы многократной экстракцией массы водой и растворителем лигнина и обработкой выделенной целлюлозы.

(19) **SU** (11) **1792942 A1**

В этом способе материал, полученный после "выстрела", разделяют на основные компоненты – целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин. Выделенную целлюлозу пропитывают, по меньшей мере одной из кислот группы CH_3I , H_2SO_4 , SO_2 до концентрации 0,05-2,0% к массе целлюлозы, повторно загружают в реактор, аналогично разогревают и "выстреливают", после чего массу быстро охлаждают до температуры ниже 100°C , нейтрализуют и отделяют конечный продукт.

Недостатком процесса является многостадийность операции взрывного автогидролиза, необходимость добавки минеральной кислоты и крайне низкое качество получаемой МКЦ.

Цель изобретения – упрощение способа и повышение качества целевого продукта.

Указанная цель достигается тем, что в способе получения микросталлической и порошковой целлюлозы, включающем взрывной автогидролиз измельченного лигноцеллюлозного материала при нагревании его в реакторе водяным паром до $205\text{--}250^\circ\text{C}$ за 30-40 с с последующим "выстрелом" массы из реактора, выделением из нее целлюлозы многократной экстракцией массы водой и растворителем лигнина и обработкой выделенной целлюлозы, "выстрел" массы из реактора производят через 1-15 мин после достижения указанной температуры в реакторе, а обработку выделенной целлюлозы осуществляют отбеливающим раствором на основе перекиси водорода с последующим размалыванием или кислотным гидролизом.

Как показали исследования, во время обработки лигноцеллюлозного материала паром в реакторе происходят следующие процессы. Гемицеллюлозы деацетилируются, образуя уксусную кислоту, в результате pH реакционной среды понижается. Начинается автокаталитический гидролиз гемицеллюлоз до водорастворимых олиго- и моносахаров. Последние частично разрушаются и образуют фурфурол и его производные. Лигнин разрушается в результате расщепления межзвеньевых связей и большая часть его становится растворимой в водной щелочи или органических растворителях. Целлюлоза гидролизует в значительно меньшей степени, образуя глюкозу и продукты ее дальнейшего термического распада, в результате чего наблюдается снижение степени полимеризации целлюлозы. Глубина и интенсивность указанных процессов определяется двумя факторами: температурой в реакторе и временем выдержки массы при этой температуре, причем указанные факторы способны в некоторой степени компен-

сировать друг друга. Так, при низкой температуре и кратковременной выдержки указанные процессы разрушения происходят малоинтенсивно, из-за чего целлюлозный остаток, полученный после экстракции автогидролизованной массы, недостаточно разволокнен и содержит значительные количества гемицеллюлоз и лигнина. Это является существенным недостатком известного способа, согласно которому "выстрел" производят без выдержки, сразу после достижения заданной температуры.

Повышение температуры, наряду с ускорением процессов разрушения компонентов материала, вызывает также ускорение нежелательных обратных процессов: конденсации разрушенных фрагментов лигнина между собой, а также с продуктами распада гемицеллюлоз и целлюлозы, что затрудняет выделение лигнина из обработанной массы. Кроме того, в этих условиях лигнин более интенсивно окисляется, образуя новые хромофорные группы, что ведет к ухудшению белизны полученного целлюлозного остатка.

Таким образом, желаемый результат может быть достигнут при большей продолжительности процесса в случае низкой температуры или меньшей продолжительности при высокой температуре. Автогидролиз при 205°C и ниже становится невыгодным из-за большой продолжительности выдержки массы в реакторе и недостаточной глубины протекания химических процессов, при 250°C и выше – из-за чрезмерно кратковременной паровой обработки, в результате которой часть материала не успевает прореагировать, а часть претерпевает слишком глубокую разрушение. Для обработки древесины оптимальными можно считать следующие условия автогидролиза: 5 мин выдержки при 220°C и 2 мин выдержки при 235°C .

В отличие от известного способа, где разрушение фибрилл целлюлозы и понижение ее степени полимеризации достигается проведением повторного автогидролиза выделенной целлюлозы в присутствии добавочной кислоты, в предложенном нами способе указанные изменения целлюлозы происходят во время первой обработки паром, из-за указанной выдержки массы в реакторе в присутствии кислоты, образованной в процессе разрушения гемицеллюлоз, имеющихся в исходном материале, исключающей необходимость повторного проведения автогидролиза.

Заявленный способ осуществляется следующим образом.

Технологическую древесную щепу размерами примерно 2x10x30 мм загружают в предварительно нагретый цилиндрический реактор емкостью 600 мл, реактор плотно закрывают и наполняют насыщенным водяным паром заданной температуры. Подъем температуры в реакторе контролируют по манометру давления пара. Заданная температура достигается примерно за 30-45 с (более высокая температура за более длительное время и наоборот). Время выдержки массы в реакторе отсчитывают с момента достижения заданной температуры, постоянное давление пара в реакторе поддерживают дополнительным вводом небольших количеств пара. По истечению заданного времени выдержки открывают шаровой кран, через который массу "выстреливают" в приемный циклон. Полученную массу дважды экстрагируют водой (модуль к абсолютно сухой исходной древесине примерно 1:10) и дважды разбавленным (0,4-1 %) раствором NaOH или органическим растворителем лигнина (ацетон, диоксан, этиловый спирт и др.). После экстракций массу промывают и обрабатывают стандартным отбеливающим раствором на базе H_2O_2 , применяемым для отбеливания термомеханической древесной массы. После отбелики массу промывают и проводят кислотный гидролиз, получая в качестве конечного продукта МКЦ, либо сушат до воздушно-сухого состояния и размалывают в лабораторной шаровой мельнице, получая ПЦ.

При получении МКЦ, согласно известному способу, первый "выстрел" (см. табл.) производят в момент достижения температуры в реакторе 235°C, массу экстрагируют водой и 90 %-ным диоксаном, сушат, пропитывают раствором HCl с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты составляла 0,2 %, а влажность массы - 30 % к массе абсолютно сухого целлюлозного материала. Далее проводят вторую обработку в реакторе: нагрев массы до 215° с последующим "выстрелом" и быстрым охлаждением массы до температуры ниже 100°C. Полученную массу промывают водой, высушивают.

Характеристики образцов МКЦ и ПЦ, полученных при различных параметрах процесса приведены в таблице.

Распределение частиц по размерам определяли на калиброванных ситах с отверстиями 63 и 100 М. Белизну образцов измеряли на спектрофотометре SPECORD M 40 в % по отношению к стандарту молочного стекла при длине волны 457 нм, используя приставку для отражения с фотометрическим шаром.

Как видно из таблицы, в заявленных пределах температуры и времени выдержки выход продукта и доля наиболее мелких ча-

стиц в нем достигают максимальных значений. Выход за пределы явно ухудшает последний показатель - возрастает доля частиц с большими и средними размерами. При 190°C химические процессы происходят недостаточно интенсивно, при 260°C глубина обработки становится неравномерной из-за кратковременности выдержки. Как видно, ПЦ с максимальной белизной может быть получена при более низких температурах (205-220°C), а МКЦ - при более высоких температурах (235-250°C).

Качество МКЦ, получаемой согласно известному способу, существенно хуже. Почти половину конечного продукта составляют неразвлокненные частицы больших размеров, что наряду с низким значением белизны ограничивает дальнейшее его использование.

Изобретение иллюстрирует пример.

Пример. Воздушно-сухую технологическую древесную щепу (100 г абсолютно сухой массы) размерами примерно 2x10x30 мм загружают в предварительно нагретый до заданной температуры цилиндрический реактор емкостью 600 мл, реактор плотно закрывают и наполняют насыщенным водяным паром заданной температуры. Подъем температуры в реакторе контролируют по манометру давления пара. Заданная температура - 205°C достигается за 30 с (давление 16,8 атм). Время выдержки массы в реакторе отсчитывают с момента достижения заданной температуры, постоянное давление пара в реакторе поддерживают дополнительным вводом небольших количеств пара. По истечению заданного времени выдержки открывают шаровой кран, через который массу "выстреливают" в приемный циклон. Полученную массу для удаления водорастворимых соединений дважды экстрагируют водой при комнатной температуре (примерно 1 л воды для каждой 24-часовой экстракции), фильтруют и для удаления растворимого лигнина дважды экстрагируют 0,4 % раствором NaOH при комнатной температуре (примерно 0,8 л раствора NaOH для каждой 24-часовой экстракции), промывают водой (примерно 1 л) и фильтруют.

После экстракций массу при комнатной температуре обливают на 3 ч 200 мл отбеливающего раствора, содержащего, %:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,05
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	5
NaOH	4
H_2O_2	4
H_2O	86,95

После отбелики массу трижды промывают 0,5 л воды и фильтруют. Использование пероксида водорода в качестве отбеливаю-

щего агента предпочтительнее по сравнению с другими известными отбеливателями с учетом возможного применения конечного продукта в производстве таблеток лекарственных веществ и пищевых продуктов.

При получении МКЦ в качестве конечного продукта беленную массу кипятят в 300 мл 2,5 н соляной кислоты в течение 15 мин, промывают водой до нейтральной реакции, фильтруют и высушивают в воздухе.

При получении ПЦ в качестве конечного продукта беленную массу сушат до воздушно-сухого состояния и размалывают в шаровой мельнице в течение 2 ч.

По описанной технологии получены образцы МКЦ и ПЦ при различных температурах пара и временах выдержки материала в реакторе. Полученные результаты сведены в таблице. Для достижения температуры 250°C (давление 39,2 атм) требуется 45 с. Это время определяется такими факторами как влажность щепы, температура стенок реактора и давление пара, поступающего от парогенератора.

выделенной целлюлозы, отличающийся тем, что, с целью упрощения способа и повышения качества целевого продукта, "выстрел" массы из реактора производят через 1-15 мин после достижения указанной температуры в реакторе, а обработку выделенной целлюлозы осуществляют отбеливающим раствором на основе перекиси водорода с последующим размалыванием или кислотным гидролизом.

Формула изобретения

Способ получения микрокристаллической и порошковой целлюлозы путем взрывного автогидролиза измельченного лигноцеллюлозного материала при нагревании его в реакторе водяным паром до 205-250°C за 30-45 с с последующим "выстрелом" массы из реактора, выделением из нее целлюлозы многократной экстракцией массы водой и растворителем лигнина и обработкой

выделенной целлюлозы, отличающийся тем, что, с целью упрощения способа и повышения качества целевого продукта, "выстрел" массы из реактора производят через 1-15 мин после достижения указанной температуры в реакторе, а обработку выделенной целлюлозы осуществляют отбеливающим раствором на основе перекиси водорода с последующим размалыванием или кислотным гидролизом.

Характеристики образцов МКЦ (в числителе) и ПЦ (в знаменателе), полученных из березовой древесины, в зависимости от условий автогидролиза

Температура, °C	Время выдержки, мин	Выход, % от абс. сухой исходной древесины	Массовая доля (%) частиц с размерами			Белизна, %
			<63 μ	63...100 μ	>100 μ	
190 (ср.)	30	<u>43.1</u> 46.7	<u>58.3</u> ...	<u>9.7</u> ...	<u>32.0</u> ...	<u>75.3</u> 76.8
205	15	<u>42.0</u> 45.6	<u>68.7</u> ...	<u>10.0</u> ...	<u>21.3</u> ...	<u>78.5</u> 80.3
220	5	<u>47.0</u> 51.8	<u>78.4</u> 82.2	<u>9.6</u> 12.0	<u>12.0</u> 5.8	<u>80.9</u> 79.0
235	2	<u>35.3</u> 38.2	<u>86.9</u> 74.8	<u>10.3</u> 19.7	<u>2.8</u> 5.5	<u>83.2</u> 74.7
250	1	<u>33.5</u> 37.4	<u>75.2</u> ...	<u>18.6</u> ...	<u>6.2</u> ...	<u>85.2</u> 72.0
260 (ср.)	0.5	<u>32.6</u> 36.4	<u>56.8</u> ...	<u>31.0</u> ...	<u>12.2</u> ...	<u>86.7</u> 70.4
235;215*	0:0	<u>38.3</u> —	<u>41.0</u> —	<u>12.1</u> —	<u>46.9</u> —	<u>11.6</u> —

*Примечание. Согласно известному способу, температура первой и второй обработок соответственно.